

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7842

(P2000-7842A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
5/54		5/54	
7/02		7/02	
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-172617

(22) 出願日 平成10年6月19日 (1998.6.19)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 山本 新治

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 栗原 秀夫

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 中山 喜美男

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物とその製造法

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィンに層状珪酸塩を含むポリアミド繊維を熔融混練して強度や剛性と共に耐摩耗性や摩擦性能の優れたポリアミド繊維強化ポリオレフィン組成物を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン、層状珪酸塩が均一に分散したポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなるポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物とその製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物が以下の (a) 成分～(c) 成分：

- (a) ポリオレフィン 90～40 重量部、(b) 層状珪酸塩を含有するポリアミド繊維 10～60 重量部及び、
(c) シランカップリング剤からなることを特徴とする。

【請求項 2】 (a) 成分及び (b) 成分の合計 100 重量部に対して (c) 成分のシランカップリング剤が 0.1～5.5 重量部配合される請求項 1 項記載のポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物中にポリアミド繊維が平均繊維径 $1\mu\text{m}$ 以下に分散している請求項 1 項記載のポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 4】 (b) 成分中に含有する層状珪酸塩がポリアミド繊維 100 重量部に対して 0.05～30 重量部である請求項 1 項記載のポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 5】 (a) ポリオレフィンと (c) シランカップリング剤を溶解して混練したマトリックス中に、

(b) 層状珪酸塩を含有するポリアミドを溶解混練して押出し、ポリアミドの融点以下の温度で延伸又は圧延して繊維状に分散させた請求項 1 項記載のポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリオレフィン及び層状珪酸塩が均一に分散したポリアミド繊維からなり、ゴム状ポリマーや樹脂の強化材料として好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術】 ゴム状ポリマーはその回復弾性率が高く弾性率が低いことにより、色々なゴム製品として使用されてきた。しかし、回復弾性率が高いながら弾性率はもう少し高いものや、弾性率が高くしかも耐久性があるものなど、要求はますます高くなってきてきた。樹脂分野でも弾性率が高く軽く強度があり、そして更に耐衝撃性も高いものが要求されるようになってきた。

【0003】 ポリオレフィンとゴムに微細なポリアミド繊維を分散させた繊維強化組成物が特開平 7-238189 号公報に開示されている。平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下に分散してペレット状で得られるのでハンドリングが容易で樹脂やゴム状ポリマーの補強剤として好適に使用されている。しかし、更にタイヤ及びロール、履物などの分野では摩擦性能なども要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の問題を解決し、剛性や強度に優れ更に摩擦性能に優れたポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物を提供すること

を目的とする。

【0005】

【課題を解決のための手段】 本発明によれば、(a) ポリオレフィン 90～40 重量部、(b) 層状珪酸塩を含有するポリアミド繊維 10～60 重量部、及び (c) シランカップリング剤からなるポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物が提供される。そして、(a) 成分と (b) 成分の合計 100 重量部に対して (c) 成分のシランカップリング剤が 0.1～5.5 重量部配合されており、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物中にポリアミド繊維が平均繊維径 $1\mu\text{m}$ 以下に分散し、

(b) 成分中に含有する層状珪酸塩がポリアミド繊維 100 重量部に対して 0.05～30 重量部である。更に、(a) ポリオレフィン、及び (c) シランカップリング剤を溶解して混練したマトリックス中に、(b) 層状珪酸塩を含有するポリアミドを溶解混練して押出し、ポリアミドの融点以下の温度で延伸又は圧延して繊維状に分散させるポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の製造法が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物とその製造法を具体的に説明する。(a) 成分はポリオレフィンであり、80～250℃の範囲の融点を有するものが好ましい。また、50℃以上、特に好ましくは 50～200℃のビカット軟化点を有するものも用いられる。(a) 成分の好適な例としては、炭素数 2～8 のオレフィンの単独重合体や共重合体、炭素数 2～8 のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数 2～8 のオレフィンとアクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、炭素数 2～8 のオレフィンとメタクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、及び炭素数 2～8 のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が挙げられる。

【0007】 (a) 成分の具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリ 4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸 2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルシラン共重合体などが挙げられる。(a) 成分の別の具体例としては、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポ

リオレフィンが挙げられる。

【0008】これらの中でも特に好ましいものとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリ4-メチルペンテン-1(P4MP1)、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、及びエチレン・ビニルアルコール共重合体が挙げられ、中でもメルトフローインデックス(MFI)が0.2~50g/10minの範囲のものが最も好ましいものとして挙げられる。(a)成分1種類のみ用いてもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0009】(b)成分は層状珪酸塩が均一に分散し含有され、押し出し及び延伸によって強靱な繊維を与えるポリアミドであり、その融点が135~350℃の範囲、特に160~265℃の範囲の融点を有するものが好ましい。

【0010】ポリアミドの具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスベリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

【0011】これらのポリアミドの内、特に好ましいものとしては(a)成分のポリオレフィンよりも30℃以上高い融点を有するものである。具体的にはナイロン6(PA6)、ナイロン66(PA66)、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、及びナイロン12などが挙げられる。これらは単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。これらのポリアミドは、10,000~200,000の範囲の分子量を有していることが

好ましい。

【0012】(b)成分に均一に分散し含有される層状珪酸塩とは、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物に優れた機械特性及び摩擦性能を付与する成分である。その性状は、通常は厚みが0.6~2nmで一片の長さが2~1,000nmの範囲のものが上記特性を発現するために好ましい。層状珪酸塩はポリアミド成分中に分散した際にはそれぞれが平均的に2nm以上の層間距離を保持し均一に分散することを特徴とする。ここで言う層間距離とは層状珪酸塩の平板状の重心間距離を言い、均一に分散するとは層状珪酸塩の一枚一枚が平行にランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で、その50%以上が、好ましくは70%以上が塊を形成することなく分散する状態を言う。従って層状珪酸塩とは一片が2~1,000nm、厚みが0.6~2nmの物質の微細な一単位を示すものである。このような層状珪酸塩の原料としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。具体的にはモンモリロナイト、サポナイト、ノントロナイト、ヘクトライト、ステイブンサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やバミューキュライト、ハラサイトなどを例示することができる。これらは天然物であっても、合成されたものであってもよい。これらのなかでもモンモリロナイトが好ましい。かかる層状珪酸塩をポリアミド樹脂に均一に分散させる方法に制限がないが、層状珪酸塩の層間でポリアミドを合成するためには次の3点を満足する有機物を先ず層間に挿入(インターカーレーション)し、重合する必要がある。まず、(1)片末端は層状珪酸塩とイオン結合するためアンモンニウムイオンであること、(2)他の末端はナイロンモノマー(ϵ -カプロラクタム)を開環重合させるためカルボキシル基($-COOH$)を持つこと、(3) ϵ -カプロラクタムで珪酸塩層が膨潤するような極性を有することなどを満足する化合物が必要であり、この代表化合物として例えば ω -アミノ酸($H_2N(C(H_2)_{n-1}COOH)$ (n は2~18)がある。本発明の層状珪酸塩の原料が多層状粘土鉱物である場合には膨潤化剤と接触させて予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込み易くした後にポリアミドのモノマーと混合して重合する方法(特公平8-22946号)によってもよい。また、膨潤化剤に高分子化合物を用いて予め層間を10nm以上に拡げて、これをポリアミド樹脂もしくは、これを含む樹脂と溶融混練して均一分散させる方法によってもよい。層状珪酸塩の割合はポリアミド成分100重量部に対して0.05~30重量部が好ましく、更に好ましくは0.1~10重量部である。層状珪酸塩成分の配合割合が0.05重量部未満であると成形体の剛性、耐熱性の向上が小さくなり、30重量部を超えると樹脂組成物の流動性が極端に低下するので好ましくない。

【0013】(c)成分のシランカップリング剤は

(a)成分及び(b)成分を相互に結合させる結合剤である。その具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-[N-(β-メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルメトキシシラン、及びスチリルジアミノシランなどが挙げられる。中でも、アルコキシ基などから水素原子を奪って脱離し易い基及び/又は極性基とビニル基とを有するものが特に好ましく用いられる。

【0014】シランカップリング剤の量は(a)成分及び(b)成分の合計100重量部に対して0.1~5.5重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.2~3.0重量部である。0.1重量部未満では(a)成分及び(b)成分が相互にカップリング剤を介して相互に結合しないので強度の高い組成物が得られないし、5.5重量部を超えると(b)成分のポリアミドの微細な繊維構造が発現しないので弾性率に優れた組成物が得られない。

【0015】(c)成分のシランカップリング剤と共に有機過酸化物を併用することができる。併用することにより(a)成分や(b)成分の分子鎖上にラジカルが形成されシランカップリング剤と反応して(a)成分及び(b)成分の相互の結合が促進される。そうすると

(a)成分及び(b)成分が界面で相互に結合することになる。有機過酸化物としては1分間の半減期温度が、

(a)成分の融点或いは(b)成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分間の半減期温度が110~250℃程度のものが好ましく用いられる。このときの有機過酸化物の使用量は、

(a)成分100重量部に対して、0.01~1.0重量部の範囲が好ましい。

【0016】有機過酸化物の具体例としては、1,1-

(4) 特開2000-7842(P2000-7842A)

ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、*n*-ブチル-4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリネイト、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、2,2,4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシネオヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソフタルレートなどが挙げられる。

【0017】(b)成分中のポリアミドは殆どが微細な繊維として(a)成分マトリックス中に均一に分散している。具体的には70重量%、好ましくは80重量%、特に好ましくは90重量%以上が微細な繊維として分散している。ポリアミド繊維の平均繊維径は1 μ m以下であり、平均繊維長さは1,000 μ m以下であることが好ましい。平均繊維長さと平均繊維径の比で表されるアスペクト比は20以上であり、1,000以下であることが望ましい。そして、(a)成分及び(b)成分は界面で相互に結合している。

【0018】(a)成分及び(b)成分の割合は(a)成分90~40重量部に対して(b)成分は10~60重量部である。(b)成分が10重量部未満では弾性率や強度の向上効果が少なく、60重量部を超えると成形品の外観が悪いものになる。

【0019】本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物には物性を損なわない範囲で充填剤を加えてもよい。充填剤としては炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、ガラスビーズ、タルク、カオリン、クレイ、雲母、モンモリロナイト、塩基性炭酸マグネシウム、ワラスナイトなどを加えてもよい。その他、酸化防止剤、紫外線吸収剤、軟化剤、難燃剤、柔軟剤、滑剤、タッキファイヤーなどを適宜添加することができる。

【0020】次に本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の製造法について説明する。その前に(b)成分の層状珪酸塩が均一に分散したポリアミドの製法について予め説明する。層状珪酸塩が均一に分散する方法であれば特に制限されるものではない。例えば珪酸塩の原料が多層状粘土鉱物である場合には層状珪酸塩を塩酸でイオン化して膨潤剤、例えば12-アミノドデカン酸との塩として予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込み易くした後に(b)成分のポリアミドを形成するモノマーに混合して重合する上記の方法(特公平8-22946号公報)により層状珪酸塩とポリアミドを混合する方法により(b)成分の層状珪酸塩が均一に分散したポリアミドが製造される。

【0021】ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組

成物の製造法は以下の工程(1)～(4)から製造される。

(1) (a)成分のポリオレフィン及び(c)成分のシランカップリング剤と熔融混練して(a)成分反応性マトリックスを調製する工程、(2)上記反応性マトリックスを(b)成分の層状珪酸塩とポリアミドの複合体をポリアミドの融点以上の温度で熔融混練して化学変性した組成物を製造する工程、(3)上記化学変性組成物を(b)成分のポリアミドの融点より高い温度(10℃以上高い)でダイスから押出する工程、(4)上記押出物を(a)成分の融点以上でしかも(b)成分のポリアミドの融点より低い温度でドラフトをかけつつ延伸または圧延する工程により製造される。

【0022】本発明の製造法の各工程を更に具体的に説明する。以下の通りである。

工程(1)：(a)成分のポリオレフィン及び(c)成分のシランカップリング剤と熔融混練して(a)成分の反応性マトリックスを調製する工程：熔融は(a)成分のポリオレフィンの融点以上であり、融点より10℃以上高い温度である。融点より10℃以上高い温度で混練すると(a)成分と(c)成分のシランカップリング剤が反応して反応性マトリックスができる。熔融混練は樹脂やゴムで通常使用される装置で行うことができる。このような装置としては、パンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に熔融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい。

【0023】工程(2)：上記反応性マトリックスを(b)成分の層状珪酸塩とポリアミドの複合体をポリアミドの融点以上の温度で熔融混練して化学変性した組成物を製造する工程：熔融は(b)成分のポリアミドの融点以上の温度である。融点より高い温度で相互に各成分を化学変性する。熔融温度がポリアミドの融点以下であると混練できないし分散しないので、(b)成分のポリアミドの融点以上の温度、特に好ましくは10℃以上高い温度で熔融混練して(b)成分を(a)成分マトリックス中に分散させ化学変性組成物にする。

【0024】工程(3)：上記化学変性組成物を(b)成分のポリアミドの融点より高い温度(10℃以上高い)でダイスから押出する工程：押出工程では化学変性組成物を紡糸口金又はTダイから押出す。紡糸、押出のいずれも(b)成分のポリアミドの融点より高い温度、好ましくは10℃以上高い温度で行う。ポリアミドの融点より低い温度で行ってもポリアミドが上記マトリックス中に熔融分散した微粒子構造にならないので、このポリアミドを紡糸・延伸しても微細な繊維にならない。

【0025】工程(4)：上記押出物を(a)成分の融点以上でしかも(b)成分のポリアミドの融点より低い温度でドラフトをかけつつ延伸または圧延する工程：押

し出された紐状又は糸状物、テープ状物を連続的に冷却、延伸又は圧延処理する。冷却、延伸又は圧延処理はポリアミドの融点より低い温度で行われる。延伸又は圧延処理することにより、より強固な繊維が形成されるので繊維強化組成物としての物性がより発揮できるので好ましい。延伸又は圧延処理は例えば混練組成物を紡糸口金から押し出して紐状又は糸状に紡糸し、これをドラフトをかけつつ巻き取るか、切断してペレットとして回収する方法で実施される。押出物を延伸する際のドラフト比は好ましくは1.5～100、更に好ましくは2～50、最も好ましくは3～30である。ドラフト比とは押出口金を通ずる押出物の速度に対する巻取速度の比を意味する。このようにしてポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物が得られる。

【0026】上記のように工程を(1)、(2)、

(3)及び(4)に分離して説明したが、(a)成分、(b)成分、(c)成分及び有機過酸化化合物などを供給できる供給口：第1供給口、第2供給口、第3供給口、及び第4供給口などを有すると共に各供給口にに応じた混練帯：第1混練帯、第2混練帯、第3混練帯、及び第4混練帯などを有する二軸押出機などを用いて一括した連続プロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的で安定した製造法になる。

【0027】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。実施例及び比較例において、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の物性は以下のようにして測定した。

平均繊維径及び繊維の形状：ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物を熱キシレンに溶解して繊維部分を採取して走査型電子顕微鏡で観察し微細な繊維かどうか確認して分散性を評価した。分散性が良好な繊維については200本の繊維から繊維径を測定し、その平均を求めて平均繊維径とした。

層状珪酸塩の層間距離：ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物を熱キシレンに溶解して繊維部分を採取して透過型電子顕微鏡で観察しモンモリロナイトの各層が分子状に分散し、その層間距離は10nm以上に広がり層の形成は全く保持されておらず、新しいモルフォロジーを形成していた。即ちミクロンオーダーのポリアミド繊維にナノオーダーのモンモリロナイト層が分散していた。

表面外観：180℃でホットプレスでシートを作製し、シート面の平滑性を目視で観察し以下の如く評価して示した。◎：全く平滑で優れる、○：殆ど平滑で良い、×：荒れ又は粘着性があり成形できない。

引張特性：ASTM D638に準じて温度25℃で引張速度200mm/min.で引張強度、引張弾性率及び引張伸びを測定してMPa、MPa及び%で示した。

動摩擦係数: J I S K 7 1 2 5 に準じて厚さ 0. 2 m m × 幅 8 0 m m × 長さ 2 0 0 m m の試料を相手材として透明ガラス板を使用して荷重 2 0 0 g、引張速度 1 0 0 m m / m i n. で測定した。滑りにくさを示す尺度でこの値が大きい方優れている。

【0028】参考例1

大気圧下で攪拌機と温度調節器付き 2 0 リットルのハステロイ製反応器に層状珪酸塩の一単位が平均 0. 9 5 n m で一辺の長さが約 1 0 0 n m のモンモリロナイト 1 0 0 g と蒸留水 1 0 リットルを入れて水に分散させた。これに 3 5 °C に保持しながら 5 1. 2 g の 1 2-アミノドデカン酸と 2 4 ミリリットルの濃塩酸を加えて 5 分間攪拌した後濾過した。更に濾液が中性になるまで水洗して濾過して 8 0 °C で 4 8 時間真空乾燥した。この操作により 1 2-アミノドデカン酸アンモニウムイオンとモンモリロナイトの複合体 (以下、モンモリロナイト複合体) を調製した。複合体中の層状珪酸塩分は約 8 0 % となった。次に 1 0 k g の ε-カプロラクタム、1 k g の蒸留水及び 1 8 0 g の上記モンモリロナイト複合体を入れて 1 0 0 °C で反応系が均一になるように攪拌した。更に温度を 2 6 0 °C に上げて 1 5 k g / c m² の加圧 (窒素加圧) 下で 1 時間攪拌した。その後常圧にもどし*

* 2 6 0 °C で 3 時間反応して、反応容器の下部ノズルから反応物をストランド状に取出し水冷してカッティングしてポリアミド (平均分子量 1 5, 0 0 0) とモンモリロナイトからなるペレットを得た。このペレットを 9 0 °C の熱水中に浸漬して未反応のモノマーやオリゴマーを抽出・除去した後に 9 0 °C、4 8 時間真空乾燥した。得られたポリアミド・ナイロン 6 中にモンモリロナイト層が均一に分散したモンモリロナイト複合ナイロン 6 を熱重量分析法で 6 5 0 °C 強熱してその灼熱残差重量から複合モンモリロナイト 2. 0 % を含んでいた。結果を表 1 に示した。

【0029】参考例2~4

参考例 1 に使用したモンモリロナイト複合体を表 1 に示した通り各々 2 7 0 g、3 6 0 g 及び 7 2 0 g と、1 0 k g の ε-カプロラクタム及び水 1 リットルを使用して参考例 1 と同様にしてモンモリロナイト複合ナイロン 6 を製造した。複合モンモリロナイトの含有量はそれぞれ 3. 0 %、4. 1 % 及び 7. 9 % であった。結果を表 1 に示した。

【0030】

【表1】

参考例	1	2	3	4
複合モンモリロナイト含有量 (%)	2. 0	3. 0	4. 1	7. 9

【0031】実施例1

(a) 成分として低密度ポリエチレン LDPE (宇部興産社製、F 5 2 2、融点 1 1 0 °C、MF I = 5. 0 g / 1 0 m i n.) 7 0 重量部及び (c) 成分のシランカップリング剤として γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1. 0 重量部とをバンバリー型ミキサーで

(a) 成分の融点以上の温度 (1 5 0 °C) で溶融混練してシラン変性してマトリックスを調製して、1 7 0 °C でダンブしてペレット化した。このマトリックスに参考例 1 の (b) 成分のモンモリロナイト複合ナイロン 6 を 3 0 重量部を 2 5 0 °C に加熱した二軸押出機で混練して二軸押出機の先端に取り付けたノズルを通してストランド状に押し出し室温でドラフト比 1 0 で引き取りつつペレット化した。ペレットは 1 8 0 °C でプレスでシート状に成形した。このシートからダンベル状の試験片を打ち出して目的の物性を測定して結果を表 2 に示した。また、得られたペレットから (a) 成分の低密度ポリエチレンを熱キシレンで抽出・除去して得られた (b) 成分のモンモリロナイト複合ナイロン 6 からなる微細な繊維を走査型電子顕微鏡で観察した。その平均繊維径が 0. 2 μ m であった。結果を表 2 に示した。

【0032】実施例2~4

参考例 1 の代わりに (b) 成分として参考例 2 ~ 4 のモンモリロナイト複合ナイロン 6 を使って表 2 の配合で実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示した。

【0033】実施例5~6

参考例 1 を (b) 成分として表 2 の配合で実施例 1 と同様にした。結果を表 2 に示した。

【0034】比較例1

(a) 成分として実施例 1 の LDPE 及び (c) 成分としてシランカップリング剤を使用しない以外は実施例 1 と同様にして、モンモリロナイト複合ナイロン 6 と混練して押し出した。ストランドは吐出変動を起こしてドラフト調製してからうじて巻き取りペレット化した。ペレットの熱キシレン不溶分はフィルム状であった。このペレットを実施例 1 と同様にして物性を測定して結果を表 2 に示した。

【0035】比較例2

(a) 成分として実施例 1 の LDPE 及び、(b) 成分のモンモリロナイト複合ナイロン 6 の代わりにナイロン 6、PA 6 (宇部興産社製、1 0 2 2 B、融点 2 1 5 ~ 2 2 0 °C) を使った外は実施例 1 と同様にした。結果を表 2 に示した。

【0036】

【表2】

成分(重量部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
(a) LDPE	70	70	70	70	50	45	70	70
(b) 参考例1	30				50	55	30	
参考例2		30						
参考例3			30					
参考例4				30				
PA6								30
(c) 結合剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	1.0
繊維の性状：								
ドラフト比	10	10	20	20	10	10	0~20	10
糸切れ状態	なし	なし	なし	なし	なし	なし	頻繁	なし
平均繊維径 μm	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	-	0.2
表面外観	◎	◎	◎	○	◎	○	×	◎
引張特性：								
強度MPa	29	30	31	30	33	31	19	27
弾性率MPa	450	460	470	490	1050	820	510	410
伸び%	430	350	300	260	350	390	150	450
動摩擦係数	0.19	0.20	0.24	0.25	0.28	0.27	0.18	0.14

【0037】実施例7~9

(a) 成分としてポリプロピレンPP (グラントポリマー製, J105W, 融点215~220℃, MFI=5.0g/10min.), 高密度ポリエチレンHDP E (京葉ポリマー社製, M3800, 融点130℃, MFI=5.0g/10min.) 及びエチレン・酢酸ビ

ニル共重合体EVA (宇部興産社製, V220, 融点107℃, MFI=5.0g/10min.) を各30重量部と (b) 成分として参考例2を70重量部使った以外は実施例1と同様にした。結果を表3に示した。

【0038】

【表3】

成分(重量部)	実 7	施 8	例 9
(a) HDPE		30	
EVA			30
PP	30		
(b) 参考例2	70	70	70
(c) 結合剤	1.0	1.0	1.0
繊維の性状:			
ドラフト比	15	10	20
糸切れ状態	なし	なし	なし
平均繊維径 μm	0.4	0.2	0.2
表面外観	◎	◎	◎
引張特性:			
強度MPa	35	13	31
弾性率MPa	590	340	310
伸び%	120	90	100
動摩擦係数	0.15	0.23	0.18

【0039】

【発明の効果】本発明で得られるポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物はポリオレフィンマトリックス中に平均繊維径が0.2~0.8 μm の微細なポリアミド繊維が分散し、しかもこのポリアミド繊維に層状珪酸塩が均一に分散していると共にポリオレフィンとポリアミド

*ミド繊維が界面で結合した構造である。ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物は樹脂やゴムには分散が容易であり、強度や弾性率、特に摩擦性能に優れているので自動車タイヤやロール、床材料、履物などの好適な補強材料として使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 浅野 之彦
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

Fターム(参考) 4J002 BB031 BB061 BB071 BB081
BB121 BB151 BB171 BB221
BB241 BP021 CL012 CL032
EX036 EX066 EX076 FA042
FD206